

10/525092

23 FEB 2005

PCT/JP03/11135

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

01.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月26日

出願番号
Application Number: 特願2002-377241
[ST. 10/C]: [JP2002-377241]

出願人
Applicant(s): 東レ株式会社

REC'D 17 OCT 2003

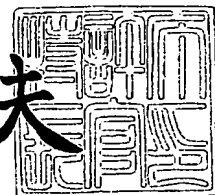
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2003年10月 3日

今井康夫



出証番号 出証特2003-3081615

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 61A27770-A

【提出日】 平成14年12月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 67/00
C08J 5/00
C08J 5/18
C08J 9/04
C08K 5/20

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県三島市 4 8 4 5 番地東レ株式会社三島工場内

【氏名】 堺 崇晃

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県三島市 4 8 4 5 番地東レ株式会社三島工場内

【氏名】 望月 克彦

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県三島市 4 8 4 5 番地東レ株式会社三島工場内

【氏名】 前田 裕平

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特願 2 0 0 2 - 3 7 7 2 4 1

ページ： 2/E

【プルーフの要否】 要

出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 1 6 1 5

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリ乳酸仮撚糸およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪酸ビスアミドおよび／またはアルキル置換型の脂肪酸モノアミドを繊維全体に対して 0.1～5.0 重量％含有するポリ乳酸繊維からなり、下記特性を有することを特徴とするポリ乳酸仮撚糸。

90°C 強度 $\geq 0.5\text{ cN/dtex}$

$\text{CR} \geq 10\%$

未解撚数 ≤ 3 個/10m

【請求項 2】 沸騰水収縮率が 15％以下であることを特徴とする請求項 1 記載のポリ乳酸仮撚糸。

【請求項 3】 ポリエーテル系潤滑剤が付与されてなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリ乳酸仮撚糸。

【請求項 4】 ポリエーテル系潤滑剤が、分子内に 1 個以上のヒドロキシル基を有するアルコールに炭素数 2～4 のアルキレンオキシドを共重合付加した化合物および／またはそれらから誘導される化合物であることを特徴とする請求項 3 記載のポリ乳酸仮撚糸。

【請求項 5】 脂肪酸ビスアミドおよび／またはアルキル置換型の脂肪酸モノアミドを繊維全体に対して 0.1～5.0 重量％含有させたポリ乳酸を熔融紡糸して得られたマルチフィラメントに、分子内に 1 個以上のヒドロキシル基を有するアルコールに炭素数 2～4 のアルキレンオキシドを共重合付加した化合物および／またはそれらから誘導される化合物を 40 重量％以上含有する平滑剤を 0.1～3.0 重量％付与した後、紡糸速度 4000m/分以上で巻き取って未延伸糸を得、該未延伸糸を、仮撚ヒーター温度 $90\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、かつ延伸摩擦仮撚加工時の加撚張力 (T_1) と解撚張力 (T_2) の比 (T_2/T_1) が 3.0 以下で延伸摩擦仮撚加工することを特徴とするポリ乳酸仮撚糸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性と耐摩耗性及び品位に優れ、かつ工程安定性が良好なポリ乳酸仮燃糸およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

最近、地球的規模での環境問題に対して、自然環境の中で分解するポリマー素材の開発が切望されており、脂肪族ポリエステル等、様々なポリマーの研究・開発、また実用化の試みが活発化している。そして、微生物により分解されるポリマー、すなわち生分解性ポリマーに注目が集まっている。

【0003】

一方、従来のポリマーはほとんど石油資源を原料としているが、石油資源が将来的に枯渇するのではないかとということ、また石油資源を大量消費することにより、地質時代より地中に蓄えられていた二酸化炭素が大気中に放出され、さらに地球温暖化が深刻化することが懸念されている。しかしながら、二酸化炭素を大気中から取り込み成長する植物資源を原料としてポリマーが合成できれば、二酸化炭素循環により地球温暖化を抑制できることが期待できるのみならず、資源枯渇の問題も同時に解決できる可能性がある。このため、植物資源を原料とするポリマー、すなわちバイオマス利用ポリマーに注目が集まっている。

【0004】

上記2つの点から、バイオマス利用の生分解性ポリマーが大きな注目を集め、石油資源を原料とする従来のポリマーを代替していくことが期待されている。しかしながら、バイオマス利用の生分解性ポリマーは、一般に力学特性と耐熱性が低く、また高コストであるという課題があった。これらの課題を解決できるバイオマス利用の生分解性ポリマーとして、現在、最も注目されているのはポリ乳酸である。ポリ乳酸は、植物から抽出したでんぷんを発酵することにより得られる乳酸を原料としたポリマーであり、バイオマス利用の生分解性ポリマーの中では力学特性、耐熱性およびコストのバランスが最も優れている。そして、これを利用した繊維の開発が急ピッチで行われている。

【0005】

ポリ乳酸繊維の開発は、生分解性を活かした農業資材や土木資材等が先行して

いるが、それに続く大型の用途として自動車内装材や、カーテンあるいはカーペット等のインテリア素材、更には衣料用途への応用も期待されている。これらの用途にポリ乳酸繊維を展開するにあたり、ポリ乳酸のポリマー基質によるいくつかの欠点が指摘されている。その中でも特に、耐熱性不良や耐摩耗性不良が問題となっていた。

【0006】

ポリ乳酸繊維の耐熱性不良は、例えば、高温雰囲気下で使用される自動車内装材などの分野で、ガラス転移点 T_g 以上の温度が加えられた場合に容易に伸長変形してしまうことから、最終製品の寸法安定性が悪く、実用に耐えられない問題があった。また、ポリ乳酸の耐摩耗性不良については、例えば、衣料用途において摩擦を受ける部分、肩、肘、膝あるいは臀部などの部分で、毛羽立ちやテカリ等の発生により品位が低下し、またインナーウェアへの色移りが生じるなど、大きな問題があった。

【0007】

更に、衣料用途などにポリ乳酸繊維を展開するに際して、捲縮糸はほぼ必須のアイテムとなるが、ポリ乳酸繊維は T_g 以上の温度で容易に軟化してしまうことから、汎用の合成繊維で採用されている延伸摩擦仮撚加工をそのまま用いるだけでは、仮撚ヒーター上で糸が軟化してしまったり、未解撚が多発したりして捲縮特性に優れた仮撚加工糸を得ることが困難であった。

【0008】

従来、ポリ乳酸仮撚糸の製造方法例としては、前記した問題点を解決するため、ポリ乳酸未延伸糸を熔融紡糸にて得た後、該ポリ乳酸未延伸糸を一旦延伸して繊維構造を形成させた後、仮撚加工を行うことが提案されている（特許文献1および特許文献2参照）。しかしながら、これらの方法は、紡糸、延伸および仮撚と3工程が必要となるため、生産性が悪く、コストが高くなってしまうという問題があった。また、いわゆる高配向未延伸糸を供給原糸として、2工程法で仮撚加工を行うことも提案されている（特許文献3参照）。しかしながら、これについて追試を行った結果、仮撚加工糸には未解撚が多数存在し、更には夏場における自動車内の環境温度を想定した 90°C での強度が、 0.4 cN/dtex と実

用に耐えられるものではないことがわかった。

【0009】

また、ポリ乳酸繊維の特性を改善するために、滑剤など表面改質剤を繊維に含有させることが提案されている（特許文献4参照。）。この提案は、ポリ乳酸繊維に、一般式 $RCONH_2$ （ただしRはアルキル基）で表される脂肪酸モノアミドを添加し、撥水性を与えることによって加水分解速度を抑制することを目的とするものであるが、この文献には本発明の目的であるポリ乳酸繊維の耐摩耗性および工程通過性の向上については全く記載が無い。ちなみに、本発明者らは、脂肪酸モノアミドを添加したポリ乳酸繊維について追試を行ったが、ポリ乳酸繊維の耐摩耗性および製造する際の工程通過性を向上させることはできなかった。これは、脂肪酸モノアミドが、そのアミド基の反応性が高いために、熔融時にポリ乳酸と反応してしまい、結果的に滑剤として機能し得る脂肪酸モノアミドの繊維中に占める割合が少なくなることが原因であると推定された。また、脂肪酸モノアミドがポリ乳酸と反応すると、結果的にポリ乳酸の分子鎖が切断され、分子量が低下するため、繊維物性が低下する傾向にあった。

【0010】

さらに、脂肪酸モノアミドは昇華性が大きく、耐熱性も劣るために、発煙による作業環境の悪化や、ブリードアウトによるガイド類やローラーの汚れ、また、操業性の低下を引き起こす。さらに、ブリードアウトした脂肪酸モノアミドが繊維表面で凝集することによって、繊維の物性斑や染色斑を招く。このようなことから、耐摩耗特性を改善し、また操業性を低下させずに済む滑剤が望まれていた。

【0011】

【特許文献1】

特開 2000-290845号（第4-6頁）

【0012】

【特許文献2】

特開 2002-285438号（第3-5頁）

【0013】

【特許文献3】

特開 2000-303283号 (第4-5頁)

【0014】

【特許文献4】

特開平 8-183898号 (第3-5頁)

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、工程通過性や生産性に優れ、高温環境下での使用や、耐摩耗性の要求される分野での使用に耐えうるとともに、捲縮特性や寸法安定性に優れたポリ乳酸仮撚糸とその製造方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明のポリ乳酸仮撚糸は、脂肪酸ビスアミドおよび／またはアルキル置換型の脂肪酸モノアミドを繊維全体に対して0.1～5.0重量%含有するポリ乳酸繊維からなり、下記特性を有することを特徴とするポリ乳酸仮撚糸である。

【0017】

 90°C 強度 $\geq 0.5\text{ cN/dtex}$ $\text{CR} \geq 10\%$ 未解撚数 $\leq 3\text{ 個/10m}$

また、本発明のポリ乳酸仮撚糸は、脂肪酸ビスアミドおよび／またはアルキル置換型の脂肪酸モノアミドを繊維全体に対して0.1～5.0重量%含有させたポリ乳酸を溶融紡糸して得られたマルチフィラメントに、分子内に1個以上のヒドロキシル基を有するアルコールに炭素数2～4のアルキレンオキシドを共重合付加した化合物および／またはそれらから誘導される化合物を40重量%以上含有する平滑剤を0.1～3.0重量%付与した後、紡糸速度4000m/分以上で巻き取って未延伸糸を得、該未延伸糸を、仮撚ヒーター温度90～150℃、かつ延伸摩擦仮撚加工時の加撚張力(T1)と解撚張力(T2)の比(T2/T1)が3.0以下で延伸摩擦仮撚加工することにより製造することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明のポリ乳酸仮撚糸は、脂肪酸ビスアミドおよび／またはアルキル置換型の脂肪酸モノアミドを含有するポリ乳酸繊維からなる。

【0019】

本発明でいうポリ乳酸とは、乳酸やラクチド等の乳酸のオリゴマーを重合したものであり、L体またはD体の光学純度は90%以上であると、融点が高く好ましい態様である。また、ポリ乳酸の性質を損なわない範囲で、乳酸以外の成分を共重合していても、ポリ乳酸以外のポリマーや粒子、難燃剤、帯電防止剤、艶消し剤などの添加物を含有していてもよい。ただし、バイオマス利用、生分解性の観点から、ポリマーとしての乳酸モノマーは50重量%以上とすることが重要である。乳酸モノマーは好ましくは75重量%以上、より好ましくは96重量%以上である。

【0020】

ただし、上記のように2種類の光学異性体が単純に混合している系とは別に、前記2種類の光学異性体をブレンドして繊維に成形した後、140℃以上の高温熱処理を施してラセミ結晶を形成させたステレオコンプレックスにすると、融点を飛躍的に高めることができるためより好ましい。

【0021】

このとき、乳酸モノマー以外の部分については、ポリ乳酸の性能を損なわない範囲で、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ナイロン、ポリブチレンサクシネートおよびポリヒドロキシブチレートなどのポリマーがブレンドされていても複合されていてもよい。更に、バイオマス、生分解性を維持する観点から、ポリブチレンサクシネートやポリヒドロキシブチレートなどの他の生分解性ポリマーを用いることがより好ましい。これらポリマーのブレンドはチップブレンドでも溶融ブレンドでもよく、また複合は芯鞘複合でも、サイドバイサイド型複合でもよい。ポリ乳酸の重量平均分子量は5万～50万であると、力学特性と製糸性のバランスが良い。ポリ乳酸の分子量は、より好ましくは重量平均分子量で10万～35万である。

【0022】

本発明で用いられるポリ乳酸の製造方法は、特に限定されない。具体的には、特開平6-65360号に開示されている製造方法が挙げられる。すなわち、乳酸を有機溶媒及び触媒の存在下、そのまま脱水縮合する直接脱水縮合法である。また、特開平7-173266号に開示されている少なくとも2種類のホモポリマーを重合触媒の存在下、共重合並びにエステル交換反応させる方法がある。さらには、米国特許第2,703,316号明細書に開示されている方法がある。すなわち、乳酸を一旦脱水し、環状二量体とした後に、開環重合する間接重合法である。

【0023】

本発明では、ポリ乳酸からなる繊維（ポリ乳酸繊維）に、脂肪酸ビスアミドおよび／またはアルキル置換型の脂肪酸モノアミドを滑剤として含有させる。

【0024】

本発明で用いられる脂肪酸ビスアミドは、飽和脂肪酸ビスアミド、不飽和脂肪酸ビスアミドおよび芳香族系ビスアミド等の1分子中にアミド結合を2つ有する化合物を指し、例えば、メチレンビスカプリル酸アミド、メチレンビスカプリン酸アミド、メチレンビスラウリン酸アミド、メチレンビスミリスチン酸アミド、メチレンビスパルミチン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスイソステアリン酸アミド、メチレンビスベヘニン酸アミド、メチレンビスオレイン酸アミド、メチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスカプリル酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスミリスチン酸アミド、エチレンビスパルミチン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスイソステアリン酸アミド、エチレンビスベヘニン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、ブチレンビスステアリン酸アミド、ブチレンビスベヘニン酸アミド、ブチレンビスオレイン酸アミド、ブチレンビスエルカ酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘニン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスエルカ酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、m-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、p-キシ

リレンビスステアリン酸アミド、p-フェニレンビスステアリン酸アミド、p-フェニレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N, N'-ジステアリルセバシン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミド、N, N'-ジステアリルテレフタル酸アミド、メチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、ブチレンビスヒドロキシステアリン酸アミドおよびヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド等が挙げられる。

【0025】

また、本発明で用いられるアルキル置換型の脂肪酸モノアミドは、飽和脂肪酸モノアミドや不飽和脂肪酸モノアミド等のアミド水素をアルキル基で置き換えた構造の化合物を指し、例えば、N-ラウリルラウリン酸アミド、N-パルミチルパルミチン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-ベヘニルベヘニン酸アミド、N-オレイルオレイン酸アミド、N-ステアリルオレイン酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミドおよびN-オレイルパルミチン酸アミド等が挙げられる。ここでアルキル基は、その構造中にヒドロキシル基等の置換基が導入されていてもよく、例えば、メチロールステアリン酸アミド、メチロールベヘニン酸アミド、N-ステアリル-12-ヒドロキシステアリン酸アミドおよびN-オレイル12ヒドロキシステアリン酸アミド等も本発明のアルキル置換型の脂肪酸モノアミドに含むものとする。

【0026】

本発明では、脂肪酸ビスアミドやアルキル置換型の脂肪酸モノアミドを用いるが、これらの化合物は、脂肪酸モノアミドに比べてアミドの反応性が低く、溶融成形時においてポリ乳酸との反応が起こりにくい。また、これらの化合物は、高分子量のものであるため、一般に耐熱性が良く、昇華しにくいという特徴がある。これらの化合物の中でも特に脂肪酸ビスアミドは、アミドの反応性がより低く、かつ耐熱性に優れ昇華しにくいことから、より好ましく用いられる。

【0027】

本発明では、滑剤として脂肪酸ビスアミドおよび／またはアルキル置換型の脂

脂肪酸モノアミドを繊維全体に対して 0.1～5 重量%含有することが重要である。脂肪酸アミドおよび／またはアルキル置換型の脂肪酸モノアミドの含有量を 0.1 重量%以上とすることで、繊維の表面摩擦係数が低減し、繊維製品に衣料用途等で要求される耐摩耗性と繰り返し使用での耐久性を付与することができる。更には、繊維間での摩擦抵抗が低減されることから、延伸摩擦仮撚加工工程でのマイグレーション性に優れるため、得られた仮撚糸に未解撚が発生しにくく、品位が向上するのである。また、脂肪酸アミドおよび／またはアルキル置換型の脂肪酸モノアミドの含有量を 5 重量%以下とすることで、脂肪酸アミドを微分散させることができ、繊維の物性斑や染色斑を防ぐことができる。該脂肪酸アミドおよび／またはアルキル置換型の脂肪酸モノアミドの含有量は、好ましくは 0.2～3 重量%である。本発明では、該脂肪酸アミドまたはアルキル置換型の脂肪酸モノアミドが単一でもよいし、また複数の成分が混合されていてもよく、混合されている場合には、その混合物が繊維全体に対して 0.1～5 重量%含有していればよい。

【0028】

本発明のポリ乳酸仮撚糸を得る前のポリ乳酸未延伸糸は、延伸摩擦仮撚加工に際して仮撚ヒーター上での耐熱性を確保するため、配向結晶化していることが好ましい。配向結晶化したポリ乳酸未延伸糸は、高温で軟化しにくいために、安定した延伸摩擦仮撚加工を行うことが可能となり、更には得られるポリ乳酸仮撚糸の寸法安定性と撻縮特性が共に優れるのである。また、ポリ乳酸未延伸糸の配向結晶化の目安としては沸騰水収縮率を用いることができ、ポリ乳酸未延伸糸の沸騰水収縮率は 20%以下であることが好ましい。

【0029】

本発明のポリ乳酸仮撚糸は、90℃雰囲気下で引っ張り試験を行った場合の最大点強度（以下、90℃強度と略記）が 0.5 cN/dtex 以上であることが重要である。90℃強度が 0.5 cN/dtex 以上であれば、高温雰囲気下での使用に際し最終製品の寸法変化が抑えられ、また糊付け工程や乾燥工程での加熱による布帛の寸法変化が少ない。90℃強度は、好ましくは 0.6 cN/dtex 以上であり、さらに好ましくは 0.8 cN/dtex 以上である。

【0030】

本発明のポリ乳酸仮撚糸は、捲縮特性の指標であるCR値が10%以上であることが重要である。CR値が10%以上であると、最終製品において良好な嵩高性やストレッチ性が得られる。CR値は、好ましくは15%以上、より好ましくは20%以上である。

【0031】

また、本発明のポリ乳酸仮撚糸は、仮撚糸10m当たりの未解撚数が3個以下であることが重要である。未解撚部分が3個以下/10mであれば、最終製品として均一性に優れ、実用に耐えうる品位の染色布帛が得られ、更には染色斑も抑制できる。未解撚数は、好ましくは1個以下/10mであり、より好ましくは0個/10mである。

【0032】

また、本発明のポリ乳酸仮撚糸では、沸騰水収縮率が15%以下であれば仮撚糸および繊維製品の寸法安定性が良く好ましい態様である。沸騰水収縮率は、より好ましくは10%以下、さらに好ましくは8%以下である。また、沸騰水収縮率は0%以上であると熱処理を行った場合に繊維製品が伸びたりしないため寸法安定性が向上するため好ましい。

【0033】

本発明のポリ乳酸仮撚糸の製造方法において、ポリ乳酸仮撚糸を構成するポリ乳酸繊維には表面摩擦係数を低下させる脂肪酸ビスアミドおよび/またはアルキル置換型の脂肪酸モノアミドが添加されていることが重要で、かつ好適にはポリエーテル系潤滑剤（油剤）を含有する紡糸油剤が付与されていることが重要である。ポリエーテル系潤滑剤は、耐熱性に優れているために延伸摩擦仮撚加工においてヒーター上でのタール付着やツイスター、ガイド類へのスカムの付着などを抑制することができる。

【0034】

また、本発明のポリ乳酸仮撚糸は、表面摩擦係数を低下させる滑剤が添加されているため、繊維・金属間摩擦係数が低く、延伸摩擦仮撚加工において、施撚体上で繊維が滑ってしまい、糸かけ性、撚り上り性が悪く、さらには捲縮性能の低

い仮燃糸しか得られない。そこで、本発明で提案するポリエーテル系潤滑剤を繊維に付与することにより、繊維・金属間摩擦係数を高めることが可能となるため、上記課題を解決できる。更に、本発明のポリエーテル系潤滑剤を付着させることにより、繊維間摩擦係数を低減できるため、仮燃ヒーター上でのマイグレーション性が向上し、未解燃を抑制でき、最終製品の品位を向上させることができるのである。

【0035】

ポリエーテル系潤滑剤は、紡糸油剤純分中に40重量%以上含有されていると、ヒーター汚れ、ガイド汚れや施燃体表面の汚れを抑制し、延伸摩擦仮燃加工装置の清掃周期や交換周期を延長できるため好ましい態様である。更には、繊維間摩擦を低減することが可能となるため、工程通過時の毛羽立ちを抑制したり、マイグレーション性が向上するため、仮燃加工糸の品位が向上するのである。ポリエーテル系潤滑剤が紡糸用油剤純分中に占める割合は、60重量%以上がより好ましく、80重量%以上であればさらに好ましい。

【0036】

本発明で好適に用いられるポリエーテル系潤滑剤としては、分子内に1個以上のヒドロキシル基を有するアルコールに炭素数2～4のアルキレンオキシドを共重合した化合物およびそれらから誘導された化合物が挙げられる。

【0037】

ここで、分子内に1個以上のヒドロキシル基を有するアルコールとしては、炭素数1～30の天然および合成の任意の一価アルコール（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、イソアミルアルコール、2-エチルヘキサノール、ラウリルアルコール、イソトリデシルアルコール、イソセチルアルコール、ステアリルアルコールおよびイソステアリルアルコールなど）、二価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコールなど）および三価以上のアルコール（グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタンおよびソルビトールなど）などが挙げられる。

【0038】

また、炭素数 2～4 のアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド（以下 EO と略記）、1, 2-プロピレンオキサイド（以下 PO と略記）、1, 2-ブチレンオキサイド（以下 BO と略記）およびテトラヒドロフラン（以下 THF と略記）などが挙げられる。

【0039】

EO と他のアルキレンオキサイドとを共重合する場合、水溶液や水系エマルジョンとした場合の粘性や、延伸摩擦仮撚加工工程などのヒーター上での耐熱性のバランスから、EO の比率は 5～80 重量% とすることが好ましい。また、付加様式は、ランダム付加またはブロック付加のいずれでもよい。

【0040】

更に、ポリエーテル系潤滑剤の重量平均分子量は、500～30,000 の範囲にあることが水溶液や水系エマルジョンとした場合の粘性や、延伸摩擦仮撚加工工程などのヒーター上での耐熱性のバランスが良く、800～20,000 の範囲がより好ましく、1200～15000 の範囲であれば最も好ましい。

【0041】

前記のアルキレンオキサイドの共重合付加化合物から誘導される化合物としては、末端ヒドロキシル基を炭素数 1～12 のアルキル基でアルコキシ化および／またはアシル化した化合物、また炭素数 2～12 のジカルボン酸とエステル化した化合物および脂肪族もしくは芳香族ジイソシアネート化合物とウレタン化した化合物などが挙げられる。

【0042】

ポリエーテル系潤滑剤の具体例としては、例えば、[ブタノール (EO/PO) ランダム付加物、EO/PO=50/50 重量%、重量平均分子量=1400]、[ヘキシレングリコール (EO/PO) ランダム付加物、EO/PO=40/60 重量%、重量平均分子量=4000]、および [トリメチロールプロパン (PO) (EO) ブロック付加物のメチルエーテル、EO/PO=20/80 重量%、重量平均分子量=5000] がなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0043】

本発明で用いられるポリエーテル系潤滑剤を含む紡糸用油剤は、ポリエーテル系潤滑剤を主成分とすることが重要であるが、性能を損なわない程度に任意の他の成分を含有していてもよい。任意の他の成分としては、例えば、平滑剤（鉍物油や脂肪酸エステル）、制電剤（アニオン活性剤、カチオン活性剤および両性活性剤など）、乳化剤（高級アルコール付加物や高級脂肪酸EO付加物など）などが挙げられる。

【0044】

本発明のポリ乳酸仮撚糸には、上記紡糸用油剤が繊維全体に対して純分で0.1～3.0重量%付与されていることが好ましい。付着量が0.1重量%以上であれば、集束性や潤滑性など油剤としての性能を十分発揮することが可能であり、付着量が3.0重量%以下の場合には工程中での油剤成分の脱落により設備を汚染したりそれによる工程通過性悪化を招くことなく、安定した生産が可能となる。さらに、上記範囲で紡糸用油剤が付与されていれば、延伸摩擦仮撚加工工程において繊維間摩擦を充分低減できるため、マイグレーションが改善される他、逆に繊維－金属間摩擦が高くなるため撚り上り性が改善され、ヒーター上での糸切れが無く好ましいのである。紡糸用油剤の付着量は0.2～2.0重量%が上記理由からより好ましく、0.2～1.5重量%であれば最も好ましい。

【0045】

また、本発明のポリ乳酸仮撚糸の総繊度は、10～500 d t e x の範囲であれば取扱い性や織編物の厚みも適正化できるため好ましい態様である。

【0046】

また、本発明のポリ乳酸仮撚糸の単繊維繊度は、0.1～20 d t e x の範囲であれば得られた布帛のふくらみ、ソフト感およびタッチなどのバランスが良く好ましい。

【0047】

更に、本発明におけるポリ乳酸仮撚糸を構成するポリ乳酸繊維（単繊維）の断面形状は特に限定されるものではないが、例えば、中空断面や芯鞘複合断面などが挙げられる。このとき、中空断面であればポリ乳酸仮撚糸の捲縮形態による保温効果に加えて、単糸内部に空間を持つことから更なる保温効果を付与できる。

【0048】

また、本発明のポリ乳酸仮撚糸を用いた繊維構造物は特に限定されるものではないが、繊維物にすることで捲縮特性や耐熱性、耐摩耗性を有効に利用できる。更に、繊維構造物の例としては、自動車内装、カーテン、インテリア、スポーツウェアおよび裏地などが挙げられる。

【0049】

次に、本発明のポリ乳酸仮撚糸を製造する方法について、理解を深めるために例をあげて記載する。ただし、本発明のポリ乳酸仮撚糸の製造方法は下記の方法により何ら限定されるものではない。

【0050】

まず、原料であるポリ乳酸ポリマーは、既述のように、公知の方法を用いて合成できるが、ポリ乳酸自体の色調が良好で、しかもラクチド等の残存オリゴマーやモノマーを減じるようにすることが好ましい。具体的手法は、例えば、特表平 7-504939 号公報に記載のように、金属不活性化剤や酸化防止剤等を使用したり、重合温度の低温化、触媒添加率の抑制を行うことが好ましい。また、ポリマーを減圧処理したり、クロロホルム等で抽出することにより、残存オリゴマー、モノマー量を大幅に低減することもできる。また、合成時にポリ乳酸の特性を損なわない範囲で他のポリマーや粒子、帯電防止剤あるいは艶消し剤などを添加してもよい。

【0051】

本発明のポリ乳酸仮撚糸の製造方法において好ましく用いられるポリ乳酸の重量平均分子量は 5 ～ 50 万である。この範囲の重量平均分子量であれば加工性と得られる繊維の力学特性のバランスが良く好ましいのである。さらに、ポリ乳酸は 90 ～ 110℃ の温度で真空乾燥されることが好ましい。この条件で乾燥を行うことにより、ポリ乳酸中に残存する水分やラクチド等のオリゴマーを効率的に除去し、かつポリ乳酸ポリマー同士が融着する事も無いのである。

【0052】

本発明のポリ乳酸仮撚糸を製造する方法について、延伸摩擦仮撚加工に供するポリ乳酸未延伸糸を得る際に、ポリ乳酸を重合後、乾燥工程を経ることなく直接

紡糸機に供給してもよいし、一旦乾燥工程を経た後に紡糸機に供給してもよい。また、延伸摩擦仮撚加工に供するポリ乳酸未延伸糸を得るにあたり、熔融紡糸が好ましく用いられるが、このとき押出機としてはエクストルーダー型熔融押出機やプレッシャーメルター型熔融押出機を好ましく用いることができる。また、滑剤の添加方法は特に限定されるものではないが、合成段階で滑剤を投入して原料ポリマーを得る方法や、先に原料ポリマーと滑剤を熔融混練してマスター品を作成する方法、そのマスター品と原料ポリマーを混合して供給する方法、エクストルーダー型熔融押出機の途中から熔融させた滑剤を計量・添加する方法、原料ポリマーに乾燥工程で滑剤を付着させる方法などが挙げられる。これらのうち、連続運転を行った場合に滑剤の添加量の変動しにくいという点で、乾燥工程で滑剤を付着させる方法以外の方法を採用することが好ましい。更に、エクストルーダー型熔融押出機の途中から熔融させた滑剤を計量・添加する方法であれば、滑剤の熱分解を抑制でき、着色が少なくなり好ましい態様である。更には、ポリ乳酸の性能を損なわない範囲で滑剤と同様に他のポリマーや粒子、帯電防止剤、艶消し剤などを添加してもよい。

【0053】

ここで、熔融・押出されたポリマーは、計量ポンプを介して所定量に計量された後、加熱されたスピンドルブロック内に設置された紡糸パックに導かれる。更に、紡糸パック内において異物除去のため濾過を行い、紡糸口金から紡出され、冷却装置にて冷却・固化されたポリ乳酸糸条は、油剤供給装置にて集束され、同時に紡糸用油剤を付与される。ここで、ポリ乳酸の熱分解に伴うラクチド等の低分子量物や添加されている滑剤が昇華したり揮発したりして作業環境を悪化させる場合があるため、必要に応じて紡糸口金の下に吸引装置を設けることもできる。

【0054】

ここでいう本発明で用いられるポリエーテル系潤滑剤を含む紡糸用油剤は、油剤供給装置にて水溶液または水系エマルジョンとして紡糸直後の糸条に付与される。

【0055】

水溶液または水系エマルジョンの濃度は、繊維への付着効率や水溶液、水系エ

マルシヨンの粘度および被膜形成性能の点から 0.5~20 重量%のうち任意の濃度とすることが好ましい。濃度は、より好ましくは 5.0~18.0 重量%である。

【0056】

水溶液または水系エマルシヨンの付与方法については特に限定はなく、ノズルを介した計量給油、ローラー給油、またはこれらの組み合わせでもよい。また、紡糸時にポリ乳酸未延伸糸に高速で給油する場合には、特にノズルを用いた計量給油が好ましく用いられる。

【0057】

油剤供給装置にて集束、給油されたポリ乳酸未延伸糸は、非加熱の第1引取ローラーと第2引取ローラーを介して巻取装置にて巻き取られる。ここで、第1引取ローラーの周速を本発明で言う紡糸速度とした。また、油剤供給装置から第1引取ローラーと第2引取ローラーと巻取装置の間の任意の場所で、ポリ乳酸未延伸糸に集束性を持たせたり、チーズの解舒性を向上させる目的で流体処理装置を設けてもよい。なお、流体処理装置に用いる流体としては、空気流や水流などが挙げられるが、空気流であれば高速で走行する糸条に十分な集束性と解舒性を付与することができる。また、ローラー表面での糸揺れを防止し、安定した生産を行う観点から、第1引取ローラーの速度 (V_1) と第2引取ローラーの速度 (V_2) は $0.99 \leq V_2/V_1 \leq 1.05$ の範囲にあることが好ましい。

【0058】

紡糸速度を 4,000 m/分以上にすることで、ポリ乳酸繊維が配向結晶化して繊維構造が発達するため、耐熱性が向上し、ヒーター上での糸条の軟化を抑制でき、工程安定性が向上する。また、高度に配向結晶化したポリ乳酸繊維を高温で延伸摩擦仮撚加工することで、耐熱性、すなわち 90℃強度も向上する。汎用的に用いられているポリエチレンテレフタレートなどでは、一旦配向結晶化した繊維を更に延伸することは特殊な条件を除いて困難であり、これはポリ乳酸特有の性質と考えられる。一旦配向結晶化した繊維を延伸摩擦仮撚加工、すなわち延伸を行うことによって 90℃強度が向上する理由については定かではないが、おそらくはポリ乳酸の分子間相互作用が弱いために、加熱され繊維軸方向に応力が

加えられると結晶中から分子鎖が引き出されて部分的に再結晶化し、結晶間を結ぶ非晶層が高い拘束性を有するタイ分子の役割を果たし、高温での伸長変形を抑制しているものと考えられる。更に、紡糸速度が適正な範囲にあれば、熔融紡糸工程での糸切れが少なく、安定した生産が可能となる。このことから、紡糸速度は好ましくは 4, 2 5 0 m / 分 ~ 7, 0 0 0 m / 分、更に好ましくは 4, 5 0 0 m / 分 ~ 6, 5 0 0 m / 分である。

【 0 0 5 9 】

巻き取られたポリ乳酸未延伸糸は、延伸摩擦仮撚加工装置にて仮撚加工が施される。延伸摩擦仮撚加工装置に供給されたポリ乳酸未延伸糸は、所望の糸道ガイドや流体処理装置を介して供給ローラーへと送られる。その後、加熱された仮撚ヒーター、冷却板および延伸摩擦仮撚を行う施撚体を通して延伸ローラーに導かれ、仮撚糸として巻き取られる。

【 0 0 6 0 】

本発明において延伸摩擦仮撚としては、延伸摩擦仮撚加工装置の供給ローラー以前に熱ピンやホットプレートによる延伸を加えられた後に摩擦仮撚加工を行ってもよいし、供給ローラーと延伸ローラーの間で延伸されながら摩擦仮撚加工を行ってもよい。このとき、供給ローラーと延伸ローラーの間で延伸されながら摩擦仮撚加工を行う方法であれば、熱ピンやホットプレートなどを配することが無く、設備費を低く抑えることができ、更には交換部品なども少なくなり、コストに優れるため好ましい。

【 0 0 6 1 】

また、本発明でいう延伸摩擦仮撚加工において、仮撚ヒーターの温度、すなわち仮撚加工温度を 9 0 ~ 1 5 0 ° C の範囲にすることが好ましい。本発明におけるポリ乳酸未延伸糸は、配向結晶化が進んでいるため、ヒーター上での耐熱性が向上し、上記加工温度においても糸条が軟化せずに高温のヒーター上を安定して走行するため、糸切れなく安定した延伸摩擦仮撚加工が可能となるほか、得られた仮撚加工糸の寸法安定性および撓縮特性が共に向上する。

【 0 0 6 2 】

仮撚加工温度は 9 0 ° C 以上であると得られる仮撚糸に十分な寸法安定性を付与

することが可能となり、150℃以下の温度であればヒーター上での糸切れが無く安定した延伸摩擦仮撚加工を行うことができ、また熱による変形・熱固定のバランスが良いために、得られる仮撚加工糸の寸法安定性や捲縮特性など品質にも優れるのである。上記理由から、仮撚加工温度は95～145℃の範囲がより好ましく、100～140℃の範囲が最も好ましい。

【0063】

本発明は、上記の方法にて得られるポリ乳酸未延伸糸を供給して延伸摩擦仮撚加工する場合において、その加撚張力(T_1)と解撚張力(T_2)の比(T_2/T_1)が3.0以下であることが必要である。比 T_2/T_1 が3.0以下、すなわち解撚張力(T_2)が小さい場合には、毛羽の発生を抑制でき、また未解撚を少なくすることが可能となること、および施撚体後の糸切れも少なくなるため、安定した延伸摩擦仮撚加工が可能となり、得られた仮撚糸も品位に優れたものとなる。このことから、 T_2/T_1 は0.1～2.8であることが好ましく、0.5～2.5であればより好ましい。

【0064】

また、本発明での延伸摩擦仮撚加工においては、施撚体の表面速度と延伸ローラーの速度である糸条走行速度の比(施撚体の表面速度/糸条走行速度)が1.0～2.5の範囲であることが好ましい。(施撚体の表面速度/糸条走行速度)を1.0以上にすることで、加撚張力(T_1)と解撚張力(T_2)のバランスが良く、毛羽、糸切れの無い延伸摩擦仮撚加工を行うことができる。また、(施撚体の表面速度/糸条走行速度)を2.5以下にすることで、施撚体の表面摩耗が抑制され、数十時間に及ぶ連続運転においても糸長手方向の品質が安定する他、ポリ乳酸糸条と施撚体との摩耗による糸の削れが抑制され、毛羽や糸切れのない延伸摩擦仮撚加工が実現される。(施撚体の表面速度/糸条走行速度)は、好ましくは1.2～2.2の範囲であり、より好ましくは1.25～2.0の範囲である。

【0065】

本発明での比延伸摩擦仮撚加工に際して、その施撚体は特に限定されるものではないが、3軸摩擦仮撚具や、ベルトニップ型摩擦仮撚具などを用いることがで

きる。ポリ乳酸は、熱に対して非常に敏感に変形したり、摩耗に対して弱く、施燃体上での変形や糸条の切れなどが起こりやすい。これを防止するためには、例えば、3 軸摩擦仮燃具のディスクはウレタンディスクを用いることが良い。ディスク表面を柔軟なウレタンにすることで、ポリ乳酸繊維の変形や糸条の切れを抑制できる。ウレタンディスクの硬度は J I S A スケールで 7 5 ～ 9 0 度の範囲であればポリ乳酸の断面変形や糸条の切れ、更にはディスク摩耗による交換周期を延長できるため好ましく、8 0 ～ 8 5 度の範囲であれば最も好ましい。

【 0 0 6 6 】

また、本発明での延伸摩擦仮燃加工においては、ベルトニップ型摩擦仮燃具を用いることも可能である。ベルトの交差角度は特に規定されるものではないが、9 0 ～ 1 2 0 ° の範囲であれば糸条に十分に燃りを施すことが可能となり、更にはベルトの摩耗をも抑制することが出来る。ベルト材質としては、ポリ乳酸繊維の変形や糸条の切れなどを抑制するため柔軟な材質を用いることが好ましく、クロロピレンラバーやニトリルブチレンラバーを好ましく使用することができる。このときニトリルブチレンラバー（N B R）であれば、耐久性やコストおよび柔軟性の点からより好ましい。更に、ベルトの交換周期を延長する観点から、ある程度の硬度も必要となる。具体的には、上記目的を達成できるため好ましい硬度は、J I S A スケールで 6 0 ～ 7 2 度の範囲である。さらに好ましい硬度は 6 5 ～ 7 0 度の範囲である。

【 0 0 6 7 】

また、本発明で用いることができる三軸摩擦仮燃具のディスク構成は特に限定されるものではないが、ディスクをウレタンディスクのみで構成し、その枚数は 5 ～ 1 2 の範囲であれば問題なく延伸摩擦仮燃加工を行うことができる。また、糸かけ時の衝撃による糸切れを抑制するため、三軸摩擦仮燃具の最初及び最後のディスクにセラミック材質のディスクを用いることもできる。ディスク材質をセラミックとすることで、糸かけ時にディスク表面で糸が滑るため、糸条に無理な張力がかからない。更に、セラミックディスクは 2 ～ 4 枚の範囲で三軸摩擦仮燃具の糸条供給側に配置されていることが好ましい態様である。

【 0 0 6 8 】

更に、本発明のポリ乳酸仮撚糸の製造方法において、延伸ローラーと巻取装置の間において、ヒーターおよびデリベリローラーを配置して、熱処理を行うこともできる。熱処理を行うことによりポリ乳酸仮撚糸の寸法安定性を更に向上させることができる。また、ヒーターの種類は特に限定されるものではなく、接触型ヒーターや非接触型ヒーターを用いることができる。また、デリベリローラーにはニップローラーやベルトニップ装置が配置されていれば糸を十分に把持できる。ヒーターの温度は特に限定されるものではないが、熱処理の効率やポリ乳酸の融点を考慮して100～250℃の範囲であることが好ましい。また、ヒーターを非接触型とした場合には熱処理効率が低下するため、150～350℃の範囲であれば糸切れ無く十分に熱処理を行うことができる。また、延伸ローラー（V E）とデリベリローラー（V D）の速度比（ $V D / V E$ ）は特に限定されるものではないが、 $0.8 \leq V D / V E \leq 1.0$ の範囲であれば糸切れの無い安定した熱処理を行うことができる。

【0069】

【実施例】

以下、本発明のポリ乳酸仮撚糸とその製造方法を実施例にて詳細に説明する。
なお、実施例中に記載した値の測定方法は以下の方法を用いた。

【0070】

A. ポリ乳酸の重量平均分子量

試料のクロロホルム溶液にTHFを混合し測定溶液とした。これをGPCで測定し、ポリスチレン換算で重量平均分子量を求めた。

【0071】

B. ポリエステルの極限粘度 $[\eta]$

オルソクロロフェノール中25℃で測定した。

【0072】

C. 90℃強度

加熱雰囲気下（90℃）で、初期試料長200mm、引っ張り速度200mm／分とし、JIS L1013に示される条件で荷重－伸長曲線を求めた。次に、破断時の荷重値を初期の織度で割り、それを強度とし、破断時の伸びを初期試

料長で割り伸度として強伸度曲線を求め、最大点の強度を90℃強度とした。

【0073】

D. 沸騰水収縮率

沸騰水収縮率は、次の式で求められる。

$$\text{沸騰水収縮率 (\%)} = [(L_0 - L_1) / L_0] \times 100 (\%)$$

(但し式中、 L_0 は延伸糸をかせ取りし初荷重0.09cN/dtex下で測定したかせの原長であり、 L_1 は L_0 を測定したかせを実質的に荷重フリーの状態では沸騰水中で15分間処理し、風乾後初荷重0.09cN/dtex下でのかせ長である。)

E. 仮撚加工糸のCR値

仮撚加工糸をかせ取りし、実質的に荷重フリーの状態では沸騰水中15分間処理し、24時間風乾した。このサンプルに0.088cN/dtex (0.1gf/d) 相当の荷重をかけ水中に浸漬し、2分後のかせ長 L'_0 を測定した。次に、水中で0.0088cN/dtex相当のかせを除き0.0018cN/dtex (2mgf/d) 相当の微荷重に交換し、2分後のかせ長 L'_1 を測定した。そして下式によりCR値を計算した。

$$CR (\%) = [(L'_0 - L'_1) / L'_0] \times 100 (\%)$$

F. 未解撚数

仮撚加工糸を10m引き出し、それを目視にて未解撚部分の個数をカウントし、未解撚数とした。

【0074】

G. D/Y , VR

延伸摩擦仮撚加工時の施撚体の回転数(S)をストロボにて測定し、施撚体の周長(LL)から施撚体表面速度($S \times LL$)を求め、延伸ローラーの速度を糸条走行速度(Y)として下式にて算出した。

$$\text{3軸摩擦仮撚型ディスク仮撚具: } D/Y = (S \times LL) / Y$$

$$\text{ベルトニップ型摩擦仮撚具: } VR = (S \times LL) / Y$$

H. 耐摩耗性評価

実施例と比較例にて得られた染色布帛をJIS L-1018テーパー形法に

準じて下記の処理条件で行い、表面摩耗状態を目視で観察し、摩耗がほとんど見られないものを◎、やや摩耗しているものを○、摩耗が酷いものを×として3段階評価を行い、○以上を合格とした。

＜処理条件＞

摩耗輪の材質：No. CS-10

押圧荷重：2.45N

摩擦回数：200回

I. 総合評価

実施例と比較例で得られた仮撚加工系の未解撚数、沸騰水収縮率、CR値、90℃強度、染色布帛の染め斑、耐摩耗特性および毛羽発生状況から、生産に十分適用できると判断されたものを◎、生産に適用できると判断したものを○、生産には適用できないと判断したものを×として、3段階にて評価を行い、○以上を合格とした。

【0075】

〔製造例1〕（ポリ乳酸の製造）

光学純度99.5%のL乳酸から製造したラクチドを、ビス（2-エチルヘキサノエート）スズ触媒（ラクチド対触媒モル比＝10000：1）を存在させてチッソ雰囲気下180℃で140分間重合を行い、ポリ乳酸P1を得た。得られたポリ乳酸の重量平均分子量は14.5万であった。

【0076】

〔製造例2〕（EBAを4重量%含有したポリ乳酸の製造）

ポリ乳酸P1とエチレンビスステアリン酸アミド（EBA）〔日本油脂社製商品名「アルフローH-50S」〕を乾燥した後、P1：EBA＝96：4（重量比）となるように、加熱溶解したEBAを計量して連続的にP1に添加しながらシリンダー温度220℃の2軸混練押し出し機に供することで、EBAを4重量%含有したポリ乳酸P2を得た。

【0077】

〔製造例3〕（EBAを7重量%含有したポリ乳酸の製造）

製造例2において、ポリ乳酸P1とエチレンビスステアリン酸アミド（EBA

)の重量比を、P1:EBA=93:7(重量比)に変えたこと以外は、製造例2と同様にして、EBAを7重量%含有したポリ乳酸P3を得た。

【0078】

〔製造例4〕(KBAを4重量%含有したポリ乳酸の製造)

エチレンビスステアリン酸アミド(EBA)をm-キシリレンビスステアリン酸アミド(KBA)[日本化成社製商品名「スリパックスPXS」]に変えたこと以外は、製造例2と同様にして、KBAを4重量%含有したポリ乳酸P4を得た。

【0079】

〔製造例5〕(SSを4重量%含有したポリ乳酸の製造)

エチレンビスステアリン酸アミド(EBA)をアルキル置換型モノアミドのN-ステアリルステアリン酸アミド(SS)[日本化成社製商品名「ニッカアマイドS」]に変えたこと以外は、製造例2と同様にして、SSを4重量%含有したポリ乳酸P5を得た。

【0080】

〔製造例6〕(BAを4重量%含有したポリ乳酸の製造)

エチレンビスステアリン酸アミド(EBA)をモノアミドのベヘニン酸アミド(BA)[日本油脂社製商品名「アルフローB-10」]に変えたこと以外は、製造例2と同様にして、BAを4重量%含有したポリ乳酸P6を得た。

【0081】

〔製造例7〕(SAを4重量%含有したポリ乳酸の製造)

エチレンビスステアリン酸アミド(EBA)をモノアミドのステアリン酸アミド(SA)[日本油脂社製商品名「アルフローS-10」]に変えたこと以外は、製造例2と同様にして、SAを4重量%含有したポリ乳酸P7を得た。

【0082】

〔実施例1〕

原料を重量比でポリ乳酸P1:ポリ乳酸P2=3:1となるようにチップブレンド(EBAは1.0重量%)し、100℃、8時間攪拌しながら真空乾燥を行った後、チップを図1に示す紡糸機のホッパー1に仕込み、このチップをエク

トルーダー型溶融押出機 2 で 220℃ にて溶融・押出した後、計量ポンプ 3 にて 58.3 g/分 に計量し、220℃ に加熱されたスピンドル 4 に設置された紡糸パック 5 に溶融ポリマーを導き、孔径 0.3 mm、孔深度 0.5 mm、孔数 36 の口金 6 から糸条 F を紡出し、冷却装置 7 にて 25 m/分 の速度で冷却風を糸条 F に当てることで冷却固化させ、給油装置 8 にて糸条 F を収束させ、同時にポリエーテル系潤滑剤 [ブタノール (エチレンオキシド/プロピレンオキシド) ランダム付加物、エチレンオキシド/プロピレンオキシド = 50/50 重量%、重量平均分子量 1,400] を 85 重量% 含有する紡糸用油剤 (油剤成分濃度 15 重量%) を、繊維重量全体に対して油剤成分が 1.0 重量% となるように付与した。その後、流体処理装置 9 にて 0.05 MPa の圧力の空気流を以て、糸条 F に交絡処理を行った。その後周速 5,000 m/分 の第 1 引取ローラー 10 (紡糸速度 5,000 m/分)、第 2 引取ローラー 11 を介して引き取り、綾角 5.5° で巻取装置 12 にてチーズ 13 を巻き取った。紡糸性は良好であり、糸切れ、毛羽の発生は見られず、口金直下での発煙もほとんど無かった。また、得られたチーズ 13 からポリ乳酸未延伸糸を解舒し、その物性値を測定したところ、総繊度は 117 dtex、沸騰水収縮率は 15% であり、十分な耐熱性を有していた。

【0083】

次いで、図 2 に示す延伸摩擦仮撚装置にて延伸摩擦仮撚加工を行った。チーズ 14 から解舒された糸条 F は、糸道ガイド 15 a、15 b、15 c を介して周速 428.6 m/分 の供給ローラー 16 から 130℃ に加熱された接触型仮撚ヒーター 17 へ供給した。その後、糸道ガイド 18 を経て冷却水を循環させた冷却板 19 を介して表面速度 (D) 900 m/分 の施撚体 20 にて撚りを施した。このとき、施撚体 20 は 3 軸摩擦仮撚具であり、第 1～第 3 までのディスク材質をセラミックとし、第 4～第 10 までのディスクを硬度 82 度のウレタンディスクで構成した。その後周速 600 m/分 の延伸ローラー 21 にて糸を引取り、周速 600 m/分 のデリベリローラー 22 および糸道ガイド 23 a、23 b を介して、84 dtex、36 フィラメントの仮撚糸 24 を得た。糸かけ性も良好であり、またヒーター、ツイスターおよび各種ガイドなどへのタール、スカムの付着も起

こらず、安定した加工が可能であった。このとき、 D/Y は1.5であり、また $T1$ は 0.15 cN/dtex 、 $T2$ は 0.23 cN/dtex であり、 $T2/T1$ は1.53であった。

【0084】

得られた仮撚糸24の未解撚数は0個であり、十分にマイグレーションされ均一性の高いものであった。また、沸騰水収縮率は7.8%、CR値は20%であり、優れた寸法安定性と撓縮特性を示すものであった。更に90℃強度は 1.0 cN/dtex であり、優れた耐熱性を有していた。

【0085】

この仮撚糸を経糸および緯糸に用いてツイル織物（織り密度：経95本/インチ、緯80本/インチ）を作製した。なお、経糸、緯糸とも300ターン/mのS撚りを施した。このときの撚糸工程および製織工程での糸切れや毛羽の発生はほとんど無く、優れた工程通過性を示した。更に、この布帛に以下に示す布帛加工条件にて染色加工を施した。得られた布帛は、しなやかでソフトでありながら十分なふくらみを持ち、更にポリ乳酸仮撚糸独特の機械的なキシミ感が少なく、染色斑も無い優れたものであった。また、耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化も少なく優れた耐摩耗性を示した。結果を表1に示す。

<布帛加工条件>

- ・精錬：ソーダ灰（ 1 g/l ）、界面活性剤（ 0.5 g/l ）、 $98^\circ\text{C}\times 20\text{分}$
- ・中間セット： $140^\circ\text{C}\times 3\text{分}$
- ・染色：Dianix Navy Blue ERF5 200（2重量%owf）、pH調整剤（ 0.2 g/l ）、 $110^\circ\text{C}\times 40\text{分}$
- ・ソーピング：界面活性剤（ 0.2 g/l ）、 $60^\circ\text{C}\times 20\text{分}$
- ・仕上げセット： $140^\circ\text{C}\times 30\text{分}$

【実施例2】

原料をポリ乳酸P2のみとしたこと以外は実施例1と同様の方法でポリ乳酸未延伸糸、仮撚糸およびそれからなる染色布帛を得た。このとき、ポリ乳酸未延伸糸を得る溶融紡糸工程において、若干の発煙が見られたものの、生産性や作業環境は実用に耐えうるものであった。得られたポリ乳酸未延伸糸の繊維物性は、総

織度が 17 d t e x、沸騰水収縮率が 15 % であり、優れた耐熱性を示した。また、仮撚糸は総織度が 84 d t e x、沸騰水収縮率が 7.7 %、C R 値が 20 % であり、優れた寸法安定性と捲縮特性を示し、未解撚数も 0 個 / 10 m であり捲縮形態の均一性に優れていた。更に、90℃強度は 1.0 c N / d t e x であり、優れた耐熱性を示した。染色布帛もソフトかつしなやかで十分なふくらみを有しており、染色斑も無い品位の優れた布帛が得られた。また耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化も少なく良好な耐摩耗性を示した。結果を表 1 に示す。

【0086】

[実施例 3]

原料をポリ乳酸 P 1 : ポリ乳酸 P 2 = 20 : 1 (E B A は 0.2 重量%) としたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、仮撚糸およびそれからなる染色布帛を得た。このとき、ポリ乳酸仮撚糸を得る延伸摩擦仮撚工程において数回の糸切れが発生したが、大きな問題なく延伸摩擦仮撚加工を行うことができた。得られたポリ乳酸未延伸糸の物性は、織度が 117 d t e x、沸騰水収縮率が 15 % であった。また、仮撚糸は総織度が 84 d t e x、沸騰水収縮率が 7.7 %、C R 値が 21 % であり、優れた寸法安定性と捲縮特性を示し、未解撚数も 0 個 / 10 m であり捲縮形態の均一性に優れていた。更に、90℃強度は 1.0 c N / d t e x であり、優れた耐熱性を示した。染色布帛もソフトかつしなやかで十分なふくらみを有しており、染色斑のない品位の優れた布帛が得られた。また、耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化も少なく良好な耐摩耗性を示した。結果を表 1 に示す。

【0087】

[比較例 1]

原料をポリ乳酸 P 1 のみとしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で仮撚糸およびそれからなる染色布帛を得た。このとき、ポリ乳酸仮撚糸を得る延伸摩擦仮撚工程においてしばしば糸切れが発生したが、大きな問題なく延伸摩擦仮撚加工を行うことができた。得られたポリ乳酸未延伸糸の繊維物性は、総織度が 117 d t e x、沸騰水収縮率が 15 % であった。また、仮撚糸は総織度が 84 d t e x、沸騰水収縮率が 7.8 %、C R 値が 20 % であり、優れた寸法安定性と捲縮

特性を示した。更に、90℃強度は0.9 cN/dtexであり、優れた耐熱性を示したが、未解捻が4個/10mであり、均一性に劣るものであった。染色布帛もソフトかつしなやかで十分なふくらみを有していたが、染色斑が見られ品位が悪いものであった。また、耐摩耗性の評価を行ったところ表面には削れた跡が残り、更には部分的に破れが生じるなど、実用にならないものであった。結果を表1に示す。

【0088】

[比較例2]

原料をポリ乳酸P3のみ（EBAは7重量%）としたこと以外は、実施例1と同様の方法で仮捻糸およびそれからなる染色布帛を得た。このとき、ポリ乳酸未延伸糸を得るための熔融紡糸工程において、滑剤のブリードアウトが激しく、作業環境が著しく悪化した。得られたポリ乳酸未延伸糸の繊維物性は、総繊度が117 dtex、沸騰水収縮率が15%であった。また、仮捻糸は総繊度が84 dtex、沸騰水収縮率が7.8%、CR値が20%であり、優れた寸法安定性と捲縮特性を示し、未解捻数も0個/10mであり捲縮形態の均一性に優れていた。更に、90℃強度は0.8 cN/dtexであり、優れた耐熱性を示した。また、染色布帛はソフトかつしなやかであり、十分なふくらみを有するものであったが、染色斑が激しく品位が悪かった。また、耐摩耗性の評価を行ったところ、部分的に摩耗に耐えている箇所が見受けられたが、破れが生じている箇所もあり、耐摩耗性は悪かった。結果を表1に示す。

【0089】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
滑剤種類	EBA	EBA	EBA	—	EBA
滑剤添加量 (重量%)	1.0	4.0	0.2	0.0	7.0
添加方法	先混練 チップブレンド	先混練のみ	先混練 チップブレンド	—	先混練のみ
第 1 引取ローラー速度 (m/min)	5000	5000	5000	5000	5000
紡糸油剤主成分	ポリエーテル系	ポリエーテル系	ポリエーテル系	ポリエーテル系	ポリエーテル系
主成分含有量 (重量%)	85	85	85	85	85
未延伸糸沸騰水収縮率 (%)	15	15	15	15	15
D/Y, VR (—)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
T2/T1 (—)	1.53	1.53	1.53	1.83	1.53
仮燃ヒーター温度 (°C)	130	130	130	130	130
施燃体種類、材質	3軸、カルシ	3軸、カルシ	3軸、カルシ	3軸、カルシ	3軸、カルシ
施燃体硬度 (度)	82	82	82	82	82
CR 値 (%)	20	20	21	20	20
90°C 強度 (cN/dtex)	1.0	1.0	1.0	0.9	0.8
仮燃糸沸騰水収縮率 (%)	7.8	7.7	7.7	7.8	7.8
未解燃数	0	0	0	4	0
耐摩耗性評価	◎	◎	◎	x	x
総合評価	◎	◎	◎	x	x

【0090】

【実施例 4】

原料をポリ乳酸 P1 : ポリ乳酸 P4 = 3 : 1 (KBA は 1.0 重量%) としたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で仮燃糸およびそれからなる染色布帛を得た。このとき、紡糸工程、仮燃工程共に良好な工程通過性を示した。このとき、ポリ乳酸未延伸糸の沸騰水収縮率は 15 % であった。また、得られたポリ乳酸仮燃

糸は総繊度が84 d t e x、沸騰水収縮率が7.9%、CR値が21%であり、優れた寸法安定性と捲縮特性を示した。また90℃強度1.0 c N / d t e xであり、優れた耐熱性を示した。更に、未解撚数も0個/10mであり、糸長手方向に均一な捲縮形態を示した。染色布帛についてもソフトかつしなやかであり、十分なふくらみを有するものであり、染色斑も見られない優れたものであった。また、耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化も少なく優れた耐摩耗性を示した。結果を表2に示す。

【0091】

〔実施例5〕

原料をポリ乳酸P1：ポリ乳酸P5＝3：1（SSは1.0重量%）としたこと以外は、実施例1と同様の方法で仮撚糸およびそれからなる染色布帛を得た。このとき、紡糸工程、仮撚工程共に良好な工程通過性を示した。得られたポリ乳酸未延伸糸の沸騰水収縮率は15%であった。また、ポリ乳酸仮撚糸は総繊度が84 d t e x、沸騰水収縮率が7.8%、CR値が20%であり、優れた寸法安定性と捲縮特性を示した。また90℃強度1.0 c N / d t e xであり、優れた耐熱性を示し、未解撚数も0個/10mであり捲縮形態の均一性に優れていた。更に、未解撚数も0個/10mであり、糸長手方向に均一な捲縮形態を示した。染色布帛についてもソフトかつしなやかであり、十分なふくらみを有するものであり、染色斑も見られない優れたものであった。また耐摩耗性の評価を行ったところ、表面の変化も少なく優れた耐摩耗性を示した。結果を表2に示す。

【0092】

〔比較例3〕

原料をポリ乳酸P1：ポリ乳酸P6＝3：1（BAは1.0重量%）としたこと以外は、実施例1と同様の方法で仮撚糸およびそれからなる染色布帛を得た。紡糸工程では発煙が発生して作業環境が悪化し、仮撚工程ではしばしば糸切れが発生した。得られたポリ乳酸未延伸糸の沸騰水収縮率は15%であった。また、得られたポリ乳酸仮撚糸は総繊度が84 d t e x、沸騰水収縮率が7.8%、CR値が20%であり、優れた寸法安定性と捲縮特性を示し、90℃強度も0.8 c N / d t e xであり、十分な耐熱性を示した。しかしながら、未解撚数は5個

／10mであり、品位に劣るものであった。染色布帛については十分なふくらみを有するものであったが、ソフト感が薄れ、かつしなやかさも足りない、染色斑が見られる品位の悪いものであった。また、耐摩耗性の評価を行ったところ、表面には削れが発生しており耐摩耗性は劣悪であった。結果を表2に示す。

【0093】

〔比較例4〕

原料をポリ乳酸P1：ポリ乳酸P7＝3：1（SAは1.0重量％）としたこと以外は、実施例1と同様の方法で仮撚糸およびそれからなる染色布帛を得た。紡糸工程では発煙が発生して作業環境が悪化し、仮撚工程ではしばしば糸切れが発生した。得られたポリ乳酸未延伸糸の沸騰水収縮率は15％であった。また、得られたポリ乳酸仮撚糸は総繊度が84 d t e x、沸騰水収縮率が7.8％、C R値が20％であり、優れた寸法安定性と撓縮特性を示し、90℃強度も0.8 c N／d t e xであり、十分な耐熱性を示した。しかしながら、未解撚数は5個／10mであり、品位に劣るものであった。染色布帛については十分なふくらみを有するものであったが、ソフト感が薄れ、かつしなやかさも足りない、染色斑が見られる品位の悪いものであった。また、耐摩耗性の評価を行ったところ、表面には削れが発生しており、耐摩耗性は劣悪であった。結果を表2に示す。

【0094】

【表 2】

	実施例 4	実施例 5	比較例 3	比較例 4
滑剤種類	KBA	SS	BA	SA
滑剤添加量 (重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0
添加方法	先混練 チップブレンド	先混練 チップブレンド	先混練 チップブレンド	先混練 チップブレンド
第 1 引取ローラー速度 (m/min)	5000	5000	5000	5000
紡糸油剤主成分	ポリエーテル系	ポリエーテル系	ポリエーテル系	ポリエーテル系
主成分含有量 (重量%)	85	85	85	85
未延伸糸沸騰水収縮率 (%)	15	15	15	15
D/Y, VR (—)	1.5	1.5	1.5	1.5
T2/T1 (—)	1.53	1.53	1.53	1.53
仮燃ヒーター温度 (°C)	130	130	130	130
施燃糸種類、材質	3軸、カルゲン	3軸、カルゲン	3軸、カルゲン	3軸、カルゲン
施燃体硬度 (度)	82	82	82	82
CR 値 (%)	21	20	20	20
90°C 強度 (cN/dtex)	1.0	1.0	0.8	0.8
仮燃糸沸騰水収縮率 (%)	7.9	7.8	7.8	7.8
未解燃数	0	0	5	5
耐摩耗性評価	◎	◎	x	x
総合評価	◎	◎	x	x

【0095】

[実施例 6]

溶融紡糸工程で溶融ポリマーを計量ポンプにて 62.5 g/分に計量し、第 1 引取ローラーの速度を 6,000 m/分、延伸摩擦仮燃加工工程での供給ローラーの速度を 480 m/分、D/Y を 1.7 としたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で仮燃糸およびそれからなる染色布帛を得た。溶融紡糸工程においてごくわずかの糸切れが発生したものの、安定した製糸が可能であった。得られたポリ乳酸未延伸糸の沸騰水収縮率は 12% であった。また、延伸摩擦仮燃加工工程にお

ける $T2/T1$ は 1.4 であった。得られた仮撚糸は、沸騰水収縮率が 6.5%、CR 値が 23% であり、優れた寸法安定性と撓縮特性を示した。更に 90℃ 強度は 1.1 cN/dtex であり、耐熱性にも優れるものであり、未解撚数も 0 個/10m と均一な撓縮形態であった。この仮撚糸を用いて実施例 1 と同様の方法で染色布帛を作成したところ、優れたふくらみとソフト感、しなやかさを併せ持つ、染色斑の無いものであった。また、耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化も少なく優れた耐摩耗性を示した。結果を表 3 に示す。

【0096】

〔実施例 7〕

熔融紡糸工程で熔融ポリマーを計量ポンプにて 51.2 g/分に計量し、第 1 引取ローラーの速度を 4,300 m/分、延伸摩擦仮撚加工工程での供給ローラーの速度を 419.6 m/分、D/Y を 1.4 としたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で仮撚糸およびそれからなる染色布帛を得た。このとき、紡糸工程、仮撚工程共に良好な工程通過性を示した。得られたポリ乳酸未延伸糸の沸騰水収縮率は 17% であった。また延伸摩擦仮撚加工工程における $T2/T1$ は 1.93 であった。得られた仮撚糸は、沸騰水収縮率が 7.6%、CR 値が 19% であり、優れた寸法安定性と撓縮特性を示した。更に 90℃ 強度は 0.9 cN/dtex であり、耐熱性にも優れるものであり、未解撚数も 1 個/10m と実施例 1 対比劣るものの十分均一な撓縮形態を示した。この仮撚糸を用いて実施例 1 と同様の方法で染色布帛を作成したところ、良好なふくらみとソフト感、しなやかさを併せ持つ、染色斑の非常に少ないものであった。また、耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化も少なく優れた耐摩耗性を示した。結果を表 3 に示す。

【0097】

〔実施例 8〕

熔融紡糸工程で熔融ポリマーを計量ポンプにて 50.0 g/分に計量し、第 1 引取ローラーの速度を 4000 m/分、延伸摩擦仮撚加工工程での供給ローラーの速度を 400 m/分、D/Y を 1.3 としたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で仮撚糸およびそれからなる染色布帛を得た。このとき、紡糸工程、仮撚工程共に良好な工程通過性を示した。得られたポリ乳酸未延伸糸の沸騰水収縮率は 1

9%であった。また延伸摩擦仮撚加工工程における $T2/T1$ は2.25であった。得られた仮撚糸は、沸騰水収縮率が6.5%、CR値が23%であり、優れた寸法安定性と捲縮特性を示した。更に90℃強度は0.7cN/dtexであり、良好な耐熱性を有し、未解撚数も3個/10mと実施例1対比劣るものの、実用上問題ないレベルの捲縮形態を示した。この仮撚糸を用いて実施例1と同様の方法で染色布帛を作成したところ、優れたふくらみとソフト感、しなやかさを併せ持ち、染色斑の少ないものであった。また、耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化も少なく優れた耐摩耗性を示した。結果を表3に示す。

【0098】

[比較例5]

熔融紡糸工程で熔融ポリマーを計量ポンプにて52.6g/分に計量し、第1引取ローラーの速度を3,500m/分、延伸摩擦仮撚加工工程での供給ローラーの速度を333m/分、 D/Y を0.67としたこと以外は、実施例1と同様の方法で仮撚糸およびそれからなる染色布帛を得た。このとき、紡糸工程では良好な工程通過性を示したものの、延伸摩擦仮撚加工工程では仮撚ヒーター上で糸切れが頻発した。得られたポリ乳酸未延伸糸の沸騰水収縮率は50%であった。また $T2/T1$ を3.40と $T2$ の割合を高くし、施撚体後の糸条に高い $T2$ をかけなければ未解撚が多発してしまった。得られた仮撚糸は、沸騰水収縮率が7%、CR値が9%であり、十分な寸法安定性を示したものの、捲縮特性に劣るものであった。更に90℃強度は0.35cN/dtexであり耐熱性も悪く、未解撚数も7個/10mと実施例1対比捲縮形態の均一性が劣るものであった。この仮撚糸を用いて実施例1と同様の方法で染色布帛を作成したところ、ふくらみの無いペーパーライクな布帛が得られ、更には染め斑也多発してしまい、品位が悪かった。また、耐摩耗性の評価を行ったところ、表面には削れが発生し、実施例1と比較すると耐摩耗性に若干劣るものであった。結果を表3に示す。

【0099】

【表3】

	実施例6	実施例7	実施例8	比較例5
滑剤種類	EBA	EBA	EBA	EBA
滑剤添加量(重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0
添加方法	先混練 チップブレンド	先混練 チップブレンド	先混練 チップブレンド	先混練 チップブレンド
第1引取ローラー速度(m/min)	6000	4300	4000	3500
紡糸油剤主成分	ポリエーテル系	ポリエーテル系	ポリエーテル系	ポリエーテル系
主成分含有量(重量%)	85	85	85	85
未延伸糸沸騰水収縮率(%)	12	17	19	50
D/Y, VR(-)	1.7	1.4	1.3	0.67
T2/T1(-)	1.4	1.93	2.25	3.4
仮燃ヒーター温度(°C)	130	130	130	130
施燃体種類、材質	3軸、カルタ	3軸、カルタ	3軸、カルタ	3軸、カルタ
施燃体硬度(度)	82	82	82	82
CR値(%)	23	19	23	9
90°C強度(cN/dtex)	1.1	0.9	0.7	0.35
仮燃糸沸騰水収縮率(%)	6.5	7.6	6.5	7
未解燃数	0	0	3	7
耐摩耗性評価	◎	◎	◎	x
総合評価	◎	◎	○	x

【0100】

【実施例9】

紡糸用油剤に含まれるポリエーテル系潤滑剤〔ブタノール（エチレンオキシド／プロピレンオキシド）ランダム付加物、エチレンオキシド／プロピレンオキシド＝50／50重量%、重量平均分子量1400〕を65重量%の含有量としたこと以外は、実施例1と同様の方法で仮燃糸およびそれからなる染色布帛を得た。得られたポリ乳酸未延伸糸の沸騰水収縮率は15%であった。また、ポリ乳酸仮燃糸は総繊度が84dtex、沸騰水収縮率が7.7%、CR値が2

0%であり、優れた寸法安定性と捲縮特性を示した。また90℃強度1.0cN/dtexであり、優れた耐熱性を示した。しかしながら、ポリ乳酸仮撚糸の未解撚数が1個/10mとなり、実施例1対比わずかに捲縮形態の均一性に劣るものであった。染色布帛はふくらみ、ソフト感やしなやかさに優れ、染色斑もほとんど見られない良好なものであった。また、耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化も少なく良好な耐摩耗性を示した。結果を表4に示す。

【0101】

[実施例10]

紡糸用油剤に含まれるポリエーテル系潤滑剤[ブタノール(エチレンオキシド/プロピレンオキシド)ランダム付加物、エチレンオキシド/プロピレンオキシド=50/50重量%、重量平均分子量1400]を45重量%の含有量としたこと以外は、実施例1と同様の方法で仮撚糸およびそれからなる染色布帛を得た。得られたポリ乳酸未延伸糸の沸騰水収縮率は15%であった。また、ポリ乳酸仮撚糸は総繊度が84dtex、沸騰水収縮率が7.8%、CR値が20%であり、優れた寸法安定性と捲縮特性を示した。また90℃強度1.0cN/dtexであり、優れた耐熱性を示したものの、ポリ乳酸仮撚糸の未解撚数が3個/10mとなり、実施例1対比捲縮形態の均一性に劣るものであった。染色布帛はふくらみ、ソフト感やしなやかさに優れるものの、実用上問題ないレベルではあるが、染色斑が若干見られるものであったが、耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化も少なく優れた耐摩耗性を示した。結果を表4に示す。

【0102】

[比較例6]

紡糸用油剤を脂肪酸エステル系潤滑剤(イソトリデシルステアレート、オクチルパルミテートをそれぞれ同量)40重量%、更に鉱物油を15重量%、乳化剤として多価アルコールエステルを20重量%を含有するものとしたこと以外は、実施例1と同様の方法で仮撚糸を得た。溶融紡糸工程では良好な工程通過性を示したものの、延伸摩擦仮撚加工工程では連続運転を行った際に施撹体表面や仮撚ヒーター上、糸道ガイドなどに油剤が付着し、運転の始めと終わりのサンプルでは捲縮形態が大きく異なってしまった。また、得られた仮撚糸の繊維物性は、沸

騰水収縮率が7.9%、CR値が19%と優れた寸法安定性と捲縮特性を示し、更に90℃強度も0.6cN/dtexと実用上問題ない耐熱性を有していたが、未解撚数が8個/10mと非常に多く、品位が悪かった。また、実施例1と同様に染色布帛を作成したところ、十分なふくらみが得られず、更には染色斑も多発しており、品位が悪かった。また、耐摩耗性の評価を行ったところ、表面には削れが発生し、実施例1と比較すると耐摩耗性に若干劣るものであった。結果を表4に示す。

【0103】

【表4】

	実施例9	実施例10	比較例6
滑剤種類	EBA	EBA	EBA
滑剤添加量(重量%)	1.0	1.0	1.0
添加方法	先混練 チップブレンド	先混練 チップブレンド	先混練 チップブレンド
第1引取ローラー速度(m/min)	5000	5000	5000
紡糸油剤主成分	ホリエール系	ホリエール系	脂肪酸エステル系
主成分含有量(重量%)	65	45	40
未延伸糸沸騰水収縮率(%)	15	15	15
D/Y, VR(—)	1.5	1.5	1.5
T2/T1(—)	1.53	1.53	1.53
仮燃ヒーター温度(℃)	130	130	130
施燃体種類、材質	3軸、ウレタン	3軸、ウレタン	3軸、ウレタン
施燃体硬度(度)	82	82	82
CR値(%)	20	20	19
90℃強度(cN/dtex)	1.0	1.0	0.6
仮燃糸沸騰水収縮率(%)	7.7	7.8	7.9
未解撚数	1	3	8
耐摩耗性評価	◎	◎	○
総合評価	○	○	×

【0104】

[実施例11]

D/Yを2.33としたこと以外は、実施例1と同様の方法で仮撚糸を得た。このとき、延伸摩擦仮撚加工工程では良好な工程通過性を示し、延伸摩擦仮撚加工工程での $T2/T1$ は0.69であった。また、得られた仮撚糸は、騰水収縮率が7.8%、CR値が16%と優れた寸法安定性と良好な捲縮特性を示し、90℃強度は0.8cN/dtexであり、良好な耐熱性を示した。しかしながら、未解撚数は3個/10mであり、実施例1対比若干捲縮形態の均一性に劣るものであった。また、実施例1と同様に染色布帛を作成したところ、若干染色斑が見られたものの、ふくらみ、ソフト感やしなやかさは良好であり、耐摩耗性評価後も表面の変化が少なく、優れた耐摩耗性を示した。結果を表5に示す。

【0105】

[実施例12]

D/Yを1.08としたこと以外は、実施例1と同様の方法で仮撚糸を得た。このとき延伸摩擦仮撚加工工程では施撚体と延伸ローラー間でしばしば糸切れが発生した。また、延伸摩擦仮撚加工工程での $T2/T1$ は2.96とT2の割合が高かった。また、得られた仮撚糸は騰水収縮率が7.8%、CR値が18%と優れた寸法安定性と良好な捲縮特性を示し、また90℃強度も0.8cN/dtexと良好な耐熱性を有し、未解撚数も0個/10mであり優れた捲縮形態の均一性を示したが、若干毛羽が発生していた。また、実施例1と同様に染色布帛を作成したところ、布帛表面に若干の毛羽が見られた。その他の特性は、ふくらみ、ソフト感やしなやかさ、染色斑も良好であり、耐摩耗性の評価を行ったところ、表面の変化も少なく優れた耐摩耗性を示した。結果を表5に示す。

【0106】

[比較例7]

D/Yを0.67としたこと以外は、実施例1と同様の方法で仮撚糸を得た。このとき延伸摩擦仮撚加工工程では施撚体と延伸ローラー間で頻繁に糸切れが発生した。また、延伸摩擦仮撚加工工程での $T2/T1$ は3.26とT2の割合が非常に高かった。また、得られた仮撚糸は騰水収縮率が7.7%、CR値が20%と優れた寸法安定性と良好な捲縮特性を示し、更に90℃強度も0.8cN/dtexと良好な耐熱性を持ち、未解撚数も0個/10mであり優れた捲縮形態

の均一性を示したが、毛羽が多発していた。また、実施例 1 と同様に染色布帛を作成したところ、ふくらみ、ソフト感やしなやかさは良好であったが、染色斑が見られ、また布帛表面に毛羽が存在し、品位が悪かった。また撚糸工程、製織工程において毛羽が堆積し、撚糸機や製織機をしばしば停機しなければならなかった。また、耐摩耗性の評価を行ったところ、布帛表面で削れが大きく、耐摩耗性は悪かった。結果を表 5 に示す。

【0107】

【表 5】

	実施例 1 1	実施例 1 2	比較例 7
滑剤種類	E B A	E B A	E B A
滑剤添加量 (重量%)	1. 0	1. 0	1. 0
添加方法	先混練 チップブレンド	先混練 チップブレンド	先混練 チップブレンド
第 1 引取ローラー速度 (m/min)	5 0 0 0	5 0 0 0	5 0 0 0
紡糸油剤主成分	ホリエール系	ホリエール系	ホリエール系
主成分含有量 (重量%)	8 5	8 5	8 5
未延伸糸沸騰水収縮率 (%)	1 5	1 5	1 5
D/Y, VR (—)	2. 3 3	1. 0 8	0. 6 7
T 2/T 1 (—)	0. 6 9	2. 9 6	3. 2 6
仮燃ヒーター温度 (°C)	1 3 0	1 3 0	1 3 0
施燃体種類、材質	3 軸、ウレタン	3 軸、ウレタン	3 軸、ウレタン
施燃体硬度 (度)	8 2	8 2	8 2
C R 値 (%)	1 6	1 8	2 0
90°C 強度 (cN/dtex)	0. 8	0. 8	0. 8
仮燃糸沸騰水収縮率 (%)	7. 8	7. 7	7. 7
未解燃数	3	0	0
耐摩耗性評価	◎	◎	×
総合評価	○	○	×

【0108】

【実施例 1 3】

仮燃ヒーターの温度を 95°C としたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で仮燃

糸を得た。このとき延伸摩擦仮撚加工工程では良好な工程通過性を示し、延伸摩擦仮撚加工工程での $T2/T1$ は 0.8 であった。また、得られたポリ乳酸仮撚糸は騰水収縮率が 14%、CR 値が 16% と実用上問題ない寸法安定性と良好な捲縮特性を示し、更に 90℃ 強度も 0.6 cN/dtex と実用上問題ない耐熱性を有していた。また、未解撚数は 0 個/10m であり捲縮形態の均一性にも優れたものであった。更に、実施例 1 と同様に染色布帛を作成したところ、ふくらみ、染色斑のレベルには優れるものの、ソフト感やしなやかさが若干低いものであった。また、耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化も少なく優れた耐摩耗性を示した。結果を表 6 に示す。

【0109】

[実施例 14]

仮撚ヒーターの温度を 145℃ としたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で仮撚糸を得た。このとき延伸摩擦仮撚加工工程では良好な工程通過性を示し、延伸摩擦仮撚加工工程での $T2/T1$ は 2.8 であった。また、得られたポリ乳酸仮撚糸は騰水収縮率が 5%、CR 値が 11.2% と実用上問題ない寸法安定性と良好な捲縮特性を示した。更に 90℃ 強度は 0.9 cN/dtex と優れた耐熱性を有していた。また、未解撚数は 0 個/10m であり捲縮形態の均一性に優れたものであった。更に、実施例 1 と同様に染色布帛を作成したところ、実用上問題ないふくらみ、ソフト感やしなやかさを持ち、更には染色斑の無い布帛が得られた。また、耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化も少なく優れた耐摩耗性を示した。結果を表 6 に示す。

【0110】

[比較例 8]

仮撚ヒーターの温度を 85℃ としたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で仮撚糸を得た。このとき延伸摩擦仮撚加工工程では良好な工程通過性を示し、延伸摩擦仮撚加工工程での $T2/T1$ は 0.7 であった。また、得られたポリ乳酸仮撚糸の未解撚数は 0 個/10m であり捲縮形態の均一性に優れ、CR 値 18%、90℃ 強度 0.6 cN/dtex と良好な捲縮特性および実用上問題ない耐熱性を示したが、騰水収縮率が 17% と高く、寸法安定性に劣るものであった。更に、

実施例 1 と同様に染色布帛を作成したところ、ふくらみ、染色斑のレベルには優れ、また耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化が少なく、良好な耐摩耗性を示した。ただし、ソフト感やしなやかさに劣るものであり、品位が悪かった。結果を表 6 に示す。

【0111】

[比較例 9]

仮撚ヒーターの温度を 155℃としたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で仮撚糸を得た。このとき延伸摩擦仮撚加工工程では良好な工程通過性を示し、延伸摩擦仮撚加工工程での $T2/T1$ は 3.1 であり、 $T2$ の割合が高かった。また、得られたポリ乳酸仮撚糸は騰水収縮率が沸収 4.8%、90℃強度が 0.7 cN/dtex、CR 値が 8% と寸法安定性に優れ、耐熱性も良好であったが、捲縮特性は劣悪であった。また、未解撚数は 3 個/10m と実用上問題ないレベルであった。このポリ乳酸仮撚糸を用いて実施例 1 と同様に染色布帛を作成し、耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化が少なく、良好な耐摩耗性を示したが、ペーパーライクであり、ふくらみに欠ける品位の悪いものであった。結果を表 6 に示す。

【0112】

【表6】

	実施例13	実施例14	比較例8	比較例9
滑剤種類	EBA	EBA	EBA	EBA
滑剤添加量(重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0
添加方法	先混練 チップブレンド	先混練 チップブレンド	先混練 チップブレンド	先混練 チップブレンド
第1引取ローラー速度(m/min)	5000	5000	5000	5000
紡糸油剤主成分	ホリエーテル系	ホリエーテル系	ホリエーテル系	ホリエーテル系
主成分含有量(重量%)	85	85	85	85
未延伸糸沸騰水収縮率(%)	15	15	15	15
D/Y, VR(-)	1.5	1.5	1.5	1.5
T2/T1(-)	0.8	2.8	0.7	3.1
仮燃ヒーター温度(°C)	95	145	85	155
施燃体種類、材質	3軸、ウレタン	3軸、ウレタン	3軸、ウレタン	3軸、ウレタン
施燃体硬度(度)	82	82	82	82
CR値(%)	16	11.2	18	8
90°C強度(cN/dtex)	0.6	0.9	0.6	0.7
仮燃糸沸騰水収縮率(%)	14	5	17	4.8
未解燃数	0	0	0	3
耐摩耗性評価	◎	◎	◎	◎
総合評価	○	○	×	×

【0113】

【実施例15】

施燃体をベルトニップ式摩擦仮燃具に変更し、ベルトを硬度70度のニトリルブチレンラバー製とし、ベルトの交差角度を100°、D/YをVRとしてその値を1.5としたこと以外は、実施例1と同様の方法で仮燃糸およびそれからなる染色布帛を得た。このとき延伸摩擦仮燃加工工程、燃糸工程および製織工程で良好な工程通過性を示した。またポリ乳酸仮燃糸の物性値は、沸騰水収縮率が7.8%、CR値が20%、90°C強度が1.0cN/dtexであり、優れた寸

法安定性と撓縮特性および耐熱性を示した。さらに、未解撓数 0 個 / 1 0 m であり、糸長手方向に欠点のない糸であった。また、染色布帛はふくらみ、ソフト感、しなやかさに優れ、更には染色斑の無い優れた品位を示した。また、耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化も少なく優れた耐摩耗性を示した。結果を表 7 に示す。

【0 1 1 4】

[実施例 1 6]

施撓体を 3 軸摩擦撓型ディスク撓具とし、第 4 ～ 第 1 0 番目までのディスクの材質を J I S A スケールで 7 6 度の硬度を持つウレタンとしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で撓糸およびそれからなる染色布帛を得た。このとき延伸摩擦撓加工工程、撓糸工程および製織工程で良好な工程通過性を示した。ポリ乳酸撓糸の物性値は、沸騰水収縮率が 7 . 8 %、C R 値が 2 0 %、9 0 ℃強度が 1 . 0 c N / d t e x であり、優れた寸法安定性と撓縮特性および耐熱性を示した。さらに、未解撓数 0 個 / 1 0 m であり、糸長手方向に欠点のない糸であった。また、染色布帛はふくらみ、ソフト感、しなやかさに優れ、更には染色斑の無い優れた品位を示し、耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化も少なく優れた耐摩耗性を示した。結果を表 7 に示す。

【0 1 1 5】

[実施例 1 7]

施撓体を 3 軸摩擦撓型ディスク撓具とし、第 4 ～ 第 1 0 番目までのディスクの材質を J I S A スケールで 8 9 度の硬度を持つウレタンとしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で撓糸およびそれからなる染色布帛を得た。このとき延伸摩擦撓加工工程、撓糸工程および製織工程で良好な工程通過性を示した。ポリ乳酸撓糸の物性値は、沸騰水収縮率が 7 . 8 %、C R 値が 2 0 %、9 0 ℃強度が 1 . 0 c N / d t e x であり、優れた寸法安定性と撓縮特性および耐熱性を示した。さらに、未解撓数 0 個 / 1 0 m であり、糸長手方向に欠点のない糸であり、耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化も少なく良好な耐摩耗性を示した。また、染色布帛はふくらみ、ソフト感、しなやかさに優れ、更には染色斑の無いものであった。結果を表 7 に示す。

【0116】

[実施例 18]

施撚体をベルトニップ式摩擦仮撚具とし、ベルトを硬度 62 度のニトリルブチレンラバー (NBR) 製とし、ベルトの交差角度を 100° 、D/Y を VR とし、その値を 1.5 としたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で仮撚糸を得た。このとき延伸摩擦仮撚加工工程、撚糸工程および製織工程で良好な工程通過性を示した。ポリ乳酸仮撚糸の物性値は、沸騰水収縮率が 7.8%、CR 値が 20%、 90°C 強度が 1.0 cN/dtex であり、優れた寸法安定性と捲縮特性および耐熱性を示した。さらに、未解撚数 0 個/10m であり、糸長手方向に欠点のない糸であった。また、染色布帛はふくらみ、ソフト感、しなやかさに優れ、更には染色斑の無い優れた品位を示した。また、耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化も少なく優れた耐摩耗性を示した。結果を表 7 に示す。

【0117】

[実施例 19]

施撚体をベルトニップ式摩擦仮撚具とし、ベルトを硬度 82 度のニトリルブチレンラバー (NBR) 製とし、ベルトの交差角度を 100° 、D/Y を VR とし、その値を 1.5 としたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で仮撚糸およびそれからなる染色布帛を得た。このとき延伸摩擦仮撚加工工程、撚糸工程および製織工程で良好な工程通過性を示した。仮撚糸の物性値は、沸騰水収縮率が 7.8%、CR 値が 20%、 90°C 強度が 1.0 cN/dtex であり、優れた寸法安定性と捲縮特性および耐熱性を示した。さらに、未解撚数 0 個/10m であり、糸長手方向に欠点のない糸であった。また、染色布帛はふくらみ、ソフト感、しなやかさに優れ、更には染色斑の無いものであり、耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化も少なく良好な耐摩耗性を示した。結果を表 7 に示す。

【0118】

【表7】

	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
溶剤種類	EBA	EBA	EBA	EBA	EBA
溶剤添加量(重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加方法	先混練 チップブレンド	先混練 チップブレンド	先混練 チップブレンド	先混練 チップブレンド	先混練 チップブレンド
第1引取ローラー速度(m/min)	5000	5000	5000	5000	5000
紡糸溶剤主成分	ポリエーテル系	ポリエーテル系	ポリエーテル系	ポリエーテル系	ポリエーテル系
主成分含有量(重量%)	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
未延伸糸沸騰水収縮率(%)	15	15	15	15	15
D/Y, VR(-)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
T2/T1(-)	1.53	1.53	1.53	1.83	1.53
仮燃ヒーター温度(°C)	130	130	130	130	130
施燃体種類、材質	ペレット、NBR	3軸、カルシ	3軸、カルシ	ペレット、NBR	ペレット、NBR
施燃体硬度(度)	70	76	89	82	82
CR値(%)	20	20	21	20	20
90°C強度(cN/dtex)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
仮燃糸沸騰水収縮率(%)	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
未解燃数	0	0	0	0	0
耐摩耗性評価	◎	◎	◎	◎	◎
総合評価	◎	○	○	○	○

【0119】

【実施例20】

原料をP1とし、エクストルーダー型溶融押出機の途中からエチレンビスステアリン酸アミド(EBA) [日本油脂社製商品名「アルフローH-50S」] を吐出量に対して1重量%添加されるように供給したこと以外は、実施例1と同様の方法で仮燃糸および染色布帛を得た。このとき溶融紡糸工程、延伸摩擦仮燃加

工工程、撚糸工程および製織工程で良好な工程通過性を示し、更には得られたポリ乳酸仮撚糸の着色が少なく優れていた。また得られた仮撚糸の物性値は、沸騰水収縮率が7.8%、CR値が20%、90℃強度が1.0cN/dtexであり、優れた寸法安定性と捲縮特性および耐熱性を示した。さらに、未解撚数0個/10mであり、糸長手方向に欠点のない糸であった。また、染色布帛はふくらみ、ソフト感、しなやかさに優れ、更には染色斑の無い品位に優れたものであった。また、耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化も少なく優れた耐摩耗性を示した。結果を表8に示す。

【0120】

[実施例21]

原料をP1とし、エチレンビスステアリン酸アミド(EBA) [日本油脂社製商品名「アルフローH-50S」] を仕込量に対して1重量%添加されるように粉体計量した後、乾燥工程にてポリ乳酸P1に付着させてエクストルーダー型熔融押出機に供給したこと以外は、実施例1と同様の方法で仮撚糸およびそれからなる染色布帛を得た。このとき熔融紡糸工程、延伸摩擦仮撚加工工程、撚糸工程および製織工程で良好な工程通過性を示したが、連続運転を行った際に滑剤の添加量が実用上問題ないレベルではあるが変動していた。得られた仮撚糸の物性値は、沸騰水収縮率が7.8%、CR値が20%、90℃強度が1.0cN/dtexであり、優れた寸法安定性と捲縮特性および耐熱性を示した。さらに、未解撚数0個/10mであり、糸長手方向に欠点のない糸であった。また、染色布帛はふくらみ、ソフト感、しなやかさに優れており、耐摩耗性の評価を行ったところ表面の変化も少なく優れた耐摩耗性を示した。結果を表8に示す。

【0121】

【表 8】

	実施例 20	実施例 21
滑剤種類	EBA	EBA
滑剤添加量 (重量%)	1.0	1.0
添加方法	紡糸押出時 混練	乾燥時 添加
第 1 引取ローラー速度 (m/min)	5000	5000
紡糸油剤主成分	ポリビニル系	ポリビニル系
主成分含有量 (重量%)	85	85
未延伸糸沸騰水収縮率 (%)	15	15
D/Y, VR (-)	1.5	1.5
T2/T1 (-)	1.53	1.53
仮燃ヒーター温度 (°C)	130	130
施燃体種類、材質	3 軸、ウレタン	3 軸、ウレタン
施燃体硬度 (度)	82	82
CR 値 (%)	20	20
90°C 強度 (cN/dtex)	1.0	1.0
仮燃糸沸騰水収縮率 (%)	7.8	7.7
未解燃数	0	0
耐摩耗性評価	◎	◎
総合評価	◎	○

【0122】

[実施例 22]

延伸摩擦仮燃加工工程において、図 2 の延伸ローラーとデリベリローラーの間に非接触式ヒーターを配置し、その温度を 200°C、デリベリローラーの周速を 540 m/分としたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で仮燃糸およびそれからなる染色布帛を得た。このとき延伸摩擦仮燃加工工程、燃糸工程、製織工程では良好な工程通過性を示した。また得られた仮燃糸は、沸騰水収縮率が 5.3%、90°C 強度が 0.9 cN/dtex、CR 値が 14% であり、優れた寸法安定性、耐熱性を示し、良好な捲縮特性を示した。また、未解燃数は 0 個/10 m であり糸長手方向に欠点の無い糸であった。また、染色布帛は非常にソフトかつ、し

なやかであり、良好なふくらみを有し、染色斑の無い品位に優れたものであった。更に、耐摩耗性の評価を行ったところ、表面変化が少なく、優れた耐摩耗性を示した。結果を表9に示す。

【0123】

【表9】

	実施例22
滑剤種類	EBA
滑剤添加量(重量%)	1.0
添加方法	先混練 チップブレンド
第1引取ローラー速度(m/min)	5000
紡糸油剤主成分	ポリエーテル系
主成分含有量(重量%)	85
未延伸糸沸騰水収縮率(%)	15
D/Y, VR(—)	1.5
T2/T1(—)	1.53
仮燃ヒーター温度(°C)	130
施燃体種類、材質	3軸、樹脂
施燃体硬度(度)	82
CR値(%)	14
90°C強度(cN/dtex)	0.9
仮燃糸沸騰水収縮率(%)	5.3
未解燃数	0
耐摩耗性評価	◎
総合評価	◎

【0124】

【発明の効果】

本発明により、高温環境下での使用や、摩耗性の要求される分野での使用に耐えうるとともに、捲縮特性や寸法安定性に優れたポリ乳酸仮燃糸が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 好ましくポリ乳酸未延伸糸を得るための紡糸装置の概略を示したも

のである。

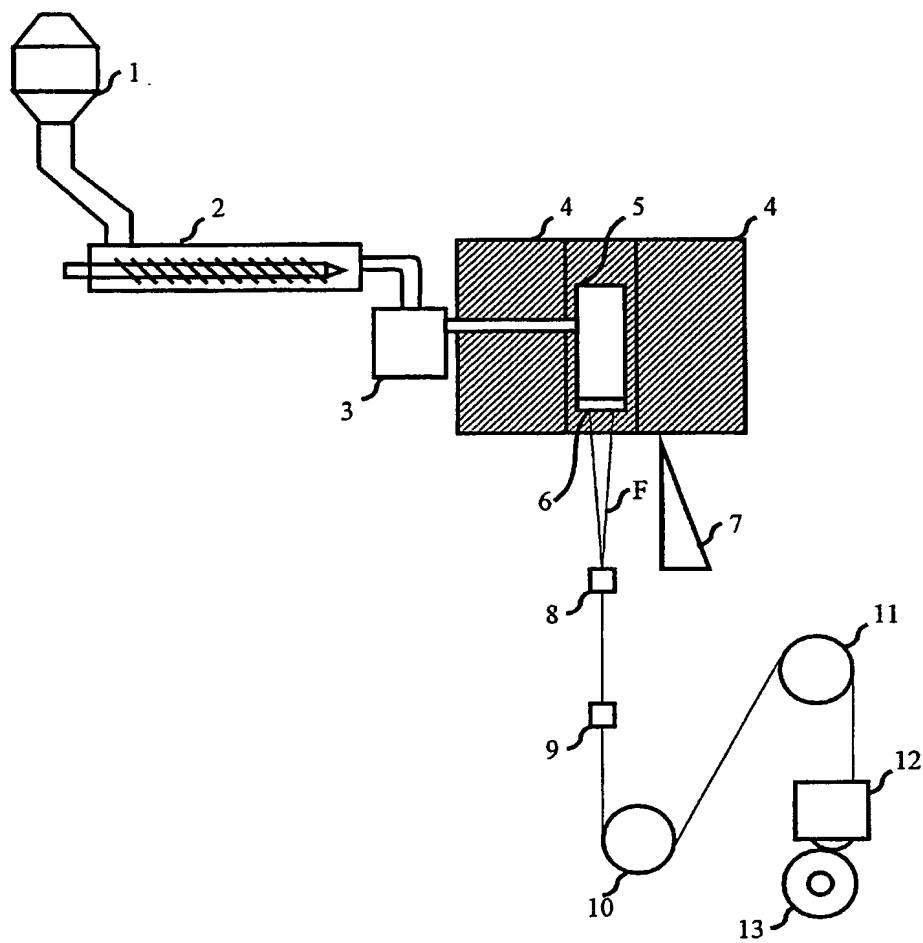
【図2】 好ましくポリ乳酸仮撚糸を得るための、延伸摩擦仮撚装置の概略を示したものである。

【符号の説明】

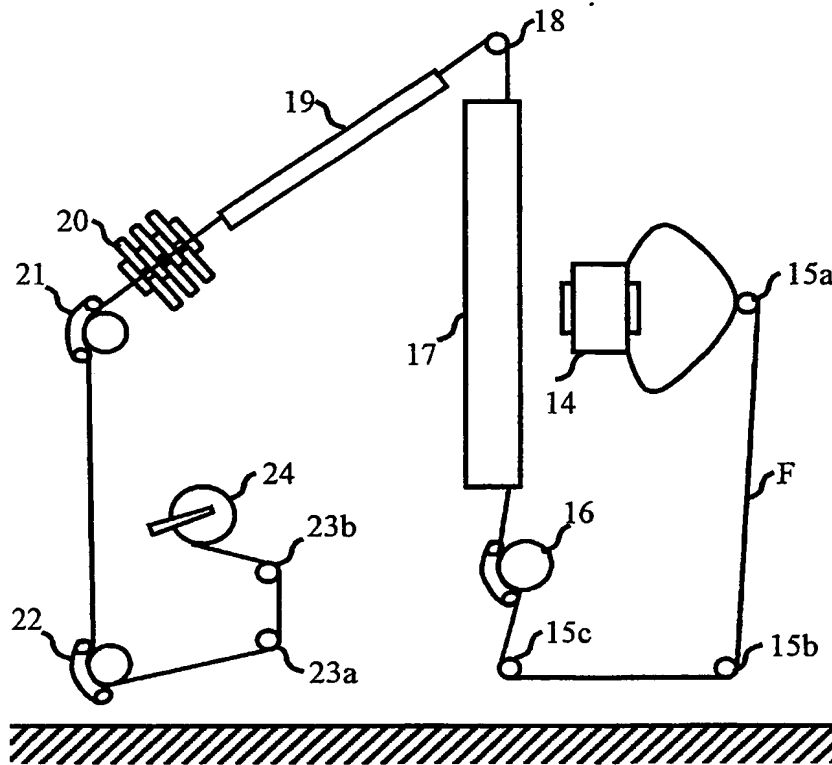
- 1：ホッパー
- 2：エクストルーダー型溶融押出機
- 3：計量ポンプ
- 4：スピンドルブロック
- 5：紡糸パック
- 6：口金6
- 7：チムニー
- 8：給油装置
- 9：流体処理装置
- 10：第1引取ローラー
- 11：第2引取ローラー
- 12：巻取装置
- 13：チーズ
- 14：チーズ
- 15a～15c：糸道ガイド
- 16：供給ローラー
- 17：仮撚ヒーター
- 18：糸道ガイド
- 19：冷却板
- 20：施撚体
- 21：延伸ローラー
- 22：デリベリローラー
- 23a～23b：糸道ガイド
- 24：仮撚糸

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明の課題は、工程通過性や生産性に優れ、高温環境下での使用や摩耗性の要求される分野での使用に耐えうるとともに、捲縮特性や寸法安定性に優れたポリ乳酸仮撚糸とその製造方法を提供することである。

【解決手段】

上記課題は、脂肪酸ビスアミドおよび／またはアルキル置換型の脂肪酸モノアミドを繊維全体に対して0.1～5.0重量%含有するポリ乳酸繊維からなり、下記特性を有することを特徴とするポリ乳酸仮撚糸により解決される。

90°C 強度 $\geq 0.5\text{ cN/dtex}$

$\text{CR} \geq 10\%$

未解撚数 $\leq 3\text{ 個/10m}$

【選択図】 図2

特願 2002-377241

出願人履歴情報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日

2002年10月25日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名

東レ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.